

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-46258

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和59年(1984)11月12日

C 08 G 63/34

6537-4 J

発明の数 1

(全 6 頁)

1

2

⑮ ポリエステルの製造方法

⑯ 特 願 昭51-119007

⑰ 出 願 昭51(1976)10月 5 日

⑱ 公 開 昭53-45395

⑲ 昭53(1978) 4 月24日

⑳ 発 明 者 橋本 伶

松山市福角町甲51-101

㉑ 発 明 者 奥村 宣也

愛媛県伊豫郡砥部町宮内字西代甲 10  
550-40

㉒ 発 明 者 風間 清司

松山市三町 424-21

㉓ 出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町 1 丁目 11 番地

㉔ 代 理 人 弁理士 前田 純博

㉕ 特許請求の範囲

1 少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を重縮合反応せしめてポリエステルを製造するに際し、重縮合反応触媒として下記一般式 (I)



[式中、Rはアルキル基を示す。]

で表わされるチタン化合物とトリメリット酸、ヘミメリット酸及びこれらの無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸とを予め反応せしめて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。

2 重縮合反応触媒が下記一般式 (I)



[式中、Rはアルキル基を示す。]

で表わされるチタン化合物と該チタン化合物 1 モ

ルに対し  $\frac{1}{2}$  ～  $2 \frac{1}{2}$  モルの割合のトリメリット酸、ヘミメリット酸及びこれらの無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸とを予め反応せしめて得られる反応生成物である特許請求の範囲第 1 項記載のポリエステルの製造方法。

3 重縮合反応触媒の一方の反応成分であるチタン化合物が下記一般式 (I')



[式中、R'は炭素数 3 又は 4 のアルキル基を示す。]で表わされるチタン化合物である特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のポリエステルの製造方法。

4 二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステルがテレフタル酸のエチレングリコールエステルである特許請求の範囲第 1 項～第 3 項いずれか 1 項記載のポリエステルの製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はポリエステルの製造方法、特に高軟化点で且つ色調の良好な芳香族ポリエステルを製造する方法に関するものである。

二官能性芳香族カルボン酸とグリコールとを主たる構成成分とする芳香族ポリエステルは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成型物に広く利用されている。芳香族ポリエステルのなかでも、特にテレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール又はシクロヘキサン-1,4-ジメチロールを主たるグリコール成分とするポリエステルは重要なものである。

かかるポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を減圧下加熱して重縮合反応せしめることによつて製造されている。この重縮合反応は触媒を使用することによつてはじめて円滑に進行し、且つ商品価値のある製品が

3

得られるものであり、これに使用する触媒の種類によつて反応速度、得られる製品の品質が大きく左右される。

従来より、優れた重縮合触媒能を有しているものとしてテトラブチルチタネートの如きチタン化合物が知られている。しかしながら、かかるチタン化合物を使用した場合、得られるポリエステルは黄色を帯び易く、特に工業的生産速度が得られる程度の量使用した場合は、得られるポリエステルは濃色を呈し、且つ軟化点も低下する。

かかるチタン化合物を使用した場合の着色を防止する方法がいくつか提案されている。即ち、特公昭 48-2229号公報には水素化チタンを使用する方法が示されており、特公昭 47-26597号公報には $\alpha$ -チタン酸を使用する方法が示されている。しかしながら、前者の方法では水素化チタンの粉末化が容易でなく、また後者の方法では $\alpha$ -チタン酸が変質し易いなど、その保存、取扱いが容易でなく、いずれも工業的に採用するには適当な方法でない。しかもこれらの方法では軟化点の低いポリエステルしか得られない。そして、この欠点は成型物、特に繊維、フィルム等の加工時のスカムの発生及び得られる製品の染斑等の原因になる。

本発明者はチタン化合物を使用して高軟化点で且つ色調の良好なポリエステルを重縮合せしめる方法について鋭意研究した結果、重縮合反応触媒としてチタンテトラブトキシドとトリメリット酸とを反応せしめて得られる反応生成物を使用することによつて上記目的を達成し得ることを知つた。本発明は、この知見に基いて更に鋭意研究を重ねた結果完成したものである。

即ち、本発明は少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を重縮合反応せしめてポリエステルを製造するに際し、重縮合反応触媒として下記一般式(I)



〔式中、Rはアルキル基を示す。〕

で表わされるチタン化合物とトリメリット酸、ヘミメリット酸及びこれらの無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸とを予め反応せし

4

めて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

本発明で使用する二官能性カルボン酸のグリコールエステルは如何なる方法によつて製造されたものであつてもよい。通常二官能性カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコール又はそのエステル形成性誘導体とを加熱反応せしめることによつて製造される。

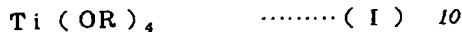
ここで使用する二官能性カルボン酸とはテレフタル酸を主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては炭素数1~4のアルキルエステル、フェニルエステル等が好ましく使用される。また、テレフタル酸以外の二官能性芳香族カルボン酸、例えばイソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、 $\beta$ -ヒドロキシエトキシ安息香酸等であつてもよく、また主成分とする二官能性芳香族カルボン酸の一部を他の二官能性芳香族カルボン酸及び／又は例えば、セバシン酸、アジピン酸、蔞酸等の二官能性脂肪族カルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等の二官能性脂環族カルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体で置き換えてもよい。

グリコールとはエチレングリコールを主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては、特にエチレンオキサイドが好ましく使用される。その他テトラメチレングリコール、トリメチレングリコール、シクロヘキサノー1,4-ジメタノール等の脂肪族、脂環族グリコールであつてもよい。

かかる酸成分とグリコール成分とからグリコールエステル及び／又はその低重合体を製造する方法は、例えばポリエチレンテレフタレートの構成原料であるテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応せしめるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応せしめるか、又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応せしめる方法が一般に採用される。これらの反応には任意の触媒を使用することができるが、本発明の目的を勘案し、色調に悪影響を及ぼさないものを選択して使用す

るのが好ましい。特にエステル交換法を採用する場合は、本発明において重縮合反応触媒として使用する芳香族トリカルボン酸とチタン化合物との反応生成物をエステル交換触媒としても使用することができ、こうすることは好ましいことでもある。

本発明の方法において使用する重縮合反応触媒は、下記一般式(I)



〔式中、Rはアルキル基であり、特にプロピル基又はブチル基が好ましい。〕

で表わされるチタン化合物(好ましくはチタントラプロボキンド又はチタントラプトキンド)とトリメリット酸、ヘミメリット酸及びこれらの無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸との反応生成物であり、この反応は、溶媒に芳香族トリカルボン酸の一部又は全部を溶解し、これにチタン化合物を滴下し、0℃～200℃の温度で30分程度以上反応させればよい。この際の反応圧力は特に制限なく、常圧で充分である。なお、溶媒としては本発明の芳香族トリカルボン酸の一部又は全部を溶解し得るものであれば使用できるが、特にエタノール、エチレングリコール、ベンゼン等が好ましい。

この反応におけるチタン化合物と芳香族トリカルボン酸とのモル比は広い範囲をとることができるが、チタン化合物があまりに多いと得られるポリエステルの色調や軟化点が悪化する傾向があり、逆にチタン化合物があまりに少なくなると重縮合反応が充分に進行し難くなる傾向があるため、チタン化合物1モルに対し芳香族トリカルボン酸を $\frac{1}{2}$ ～2 $\frac{1}{2}$ モルの割合で使用するのが好ましい。

このようにして得たチタン化合物と芳香族トリカルボン酸との反応生成物(以下芳香族トリカルボン酸チタンと言う)は、そのまま使用しても、またアセトン等によつて再結精製して用いてもよい。その使用量は、特に制限する必要はないが、あまりに少ないと充分な重縮合反応速度が得られず、逆にあまり多くすると得られるポリエステルが黄色になる傾向があるので、通常ポリエステルの原料として使用する二官能性カルボン酸成分に対し、チタン原子換算で0.001～0.05モル%、

好ましくは0.005～0.02モル%である。また、その添加時間は、重縮合反応が完結する以前であれば何時でもよいが、重縮合反応開始前から開始直後までの間に添加するのが好ましい。特にエステル交換触媒としても使用するときは、エステル交換反応開始前から開始直後までの間に上記量添加するのが好ましい。なお、本発明の目的を逸脱しない範囲で他の重縮合反応触媒例えばアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物等を併用することもできる。

本発明における重縮合反応は、特別な条件を採用する必要はなく、二官能性カルボン酸のグリコールエステル及び/又はその低重合体を重縮合反応せしめて、ポリエステルにする際に採用される条件が任意に採用される。ポリエチレンテレフタレートの場合には、一般に前記量の芳香族トリカルボン酸チタンを添加したテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び/又はその低重合体を減圧下、その融点以上300℃以下の温度に加熱して発生するグリコールを留去することによつて重縮合反応せしめる方法が採用される。また、芳香族トリカルボン酸チタンをエステル交換触媒としても使用する場合、そのエステル交換反応にも特別の条件を採用する必要はなく、例えばポリエチレンテレフタレートの場合には、前記量の芳香族トリカルボン酸チタンを添加した反応混合物(テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコール又はこれらとこれらの反応生成物との混合物)を常圧、若干の加圧下(通常10 kg/cm<sup>2</sup>程度以下)又は若干の減圧下(通常50 mmHg程度迄)150～250℃に加熱し、発生するアルコールを留去することによつてエステル交換反応せしめた後、次いで重縮合反応を完結せしめればよい。

なお、本発明を実施するに当つて、得られるポリエステルの末端に単官能化合物、例えばベンジル安息香酸、フェノールスルホン酸塩、 $\gamma$ -ヒドロキシプロパンスルホン酸塩等を結合せしめてもよく、また、得られるポリエステルが実質的に熱可塑性を失わない程度の量の三官能以上の多官能性化合物を共重合せしめてもよい。

更に、必要に応じて任意の添加剤、例えば着色剤、艶消剤、螢光増白剤、安定剤、紫外線吸収剤、エーテル結合防止剤、易染化剤、難燃化剤、帯電

防止剤等を使用してもよい。

以下に実施例をあげて本発明を更に詳述する。  
実施例中の部は重量部であり、〔 $\eta$ 〕はオルソクロロフェノールを溶媒とし、35℃で測定して得た粘度から求めた極限粘度である。色調はポリマーを窒素気流中200℃で20分間熱処理して結晶化せしめた後、その表面色をカラーマシシCM-20型(カラーマシシ社製)で測定して得たL値とb値で示した。L値は明度を示し数値が大きい程明度が高いことを示し、b値はその値が(+)側に大きい程黄の度合いが大きく、(-)側に大きい程青の度合いが大きいことを示す。軟化点はベネトレーション法により測定した。

#### 実施例 1

##### (イ) 触媒の調製

エタノール2.5部にトリメリット酸0.80部を溶解した後、チタンテトラブトキシド0.64部(トリメリット酸に対し $\frac{1}{2}$ モル)を滴下し、空气中常圧の下80℃に保持して60分間反応熟成せしめた。反応熟成後常温に冷却し、アセトン15部を加え、析出物を $\phi$ 5C<sub>1</sub>紙を用いて濾過し、100℃で2時間乾燥せしめた。得られた反応生成物のIRチャートが第1図であり、そのチタン含有量は11.5重量パーセントであつた。

##### (ロ) ポリエステルの製造

ジメチルテレフタレート970部、エチレングリコール640部及び上記(イ)で得た析出物0.20部を攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140℃から230℃に加熱し、反応の結果生成するメタノールを系外に留出せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後3時間で内温は230℃に達し、320部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート0.18部及び艶消剤として二酸化チタン4.85

部を添加し、しかる後反応混合物を攪拌機及びエチレングリコール留出コンデンサーを設けた反応器に移し、230℃から285℃に徐々に昇温すると共に常圧から1mm Hgの高真空に圧力を下げながら重縮合反応せしめた。全重縮合反応時間3時間30分で〔 $\eta$ 〕0.650のポリマーを得た。このポリマーの軟化点は261.8℃、色調はL値82.0、b値3.1であつた。

比較のため上記(イ)で得た析出物の代りにチタンテトラブトキシド0.17部を使用する以外は上記(ロ)と同様に反応せしめた。得られたポリマーの〔 $\eta$ 〕は0.600、色調はL値78.0、b値10.5、軟化点は258.3℃であつた。

#### 実施例 2

実施例1-(ロ)で用いたエステル交換反応装置にジメチルテレフタレート970部、エチレングリコール640部及びエステル交換触媒として酢酸マンガン0.306部を仕込み、140℃から230℃に加熱し、反応の結果生成するメタノールを留出せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後2時間40分で内温は230℃に達し、320部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート0.238部及び艶消剤として二酸化チタン4.85部を添加し、更に実施例1-(イ)で得た析出物0.20部を加え、実施例1-(ロ)と同様に重縮合反応せしめた。得られたポリマーの〔 $\eta$ 〕は0.642、軟化点は262.3℃、色調はL値83.1、b値3.2であつた。

#### 実施例 3

実施例1-(イ)においてチタンテトラブトキシドとトリメリット酸のモル割合を第1表に示すように種々変える以外は、実施例1-(イ)と同様に反応せしめ、夫々の析出物を得、夫々の析出物0.20部を用いて実施例1-(ロ)と同様に反応せしめた。結果は第1表に示す通りであつた。

第 1 表

実験番号	触 媒		生成ポリマー特性			
	トリメリット酸 (モル)	チタンテトラブトキシド (モル)	〔 $\eta$ 〕	軟化点 ( $^{\circ}$ C)	色 調	
					L	b
3-1	3	1	0.451	262.0	81.5	3.1
3-2	2	1	0.652	261.8	82.0	3.2
3-3	1	1	0.648	261.8	81.0	3.0
3-4	0.5	1	0.605	259.8	81.3	4.3
3-5	0.2	1	0.600	259.5	80.0	5.3

## 実施例 4

実施例 2 において、実施例 1-(i)で得た析出物を添加する際に同時に更にナトリウムメチラート 0.02 部を添加する以外は実施例 2 と同様に反応せしめた。得られたポリマーの〔 $\eta$ 〕は 0.642、軟化点は 262.9 $^{\circ}$ C、色調は L 値 82.8、b 値 4.5 であつた。

## 実施例 5

実施例 2 においてエステル交換触媒として使用した酢酸マンガンの代わりに酢酸マグネシウム 0.76 部を使用し、且つ安定剤として使用したトリメチルホスフェートの代わりに正リン酸 0.426 $\star$

15 $\star$ 部を使用する以外は実施例 2 と同様に反応せしめた。得られたポリマーの〔 $\eta$ 〕は 0.645、軟化点は 261.9 $^{\circ}$ C、色調は L 値 80.1、b 値 2.7 であつた。

## 実施例 6、7

実施例 1-(i)においてトリメリット酸の代わりにヘミメリット酸 (2 モル)、無水トリメリット酸 (2 モル) を使用する以外は実施例 1-(i) と同様に反応せしめて夫々の析出物を得、夫々の析出物 0.20 部を用いて実施例 2 と同様に反応せしめた。結果は第 2 表に示す通りであつた。

第 2 表

	触 媒		生成ポリマー特性			
	芳香族トリカルボン酸	チタン化合物	〔 $\eta$ 〕	軟化点 ( $^{\circ}$ C)	色 調	
					L	b
実施例 6	ヘミメリット酸	チタンテトラブトキシド	0.638	262.0	79.8	3.8
" 7	無水トリメリット酸	"	0.654	261.9	78.1	3.6

## 図面の簡単な説明

図はチタンテトラブトキシド 2 モルとトリメリット酸 4 モルとを反応せしめて得られる反応生成物 (本発明の重縮合反応触媒) の IR チャートである。

40

(6)

特公 昭59-46258

